БУДОВА МОЛЕКУЛИ БЕНЗОЛУ
НА ОСНОВІ ТРЬОХЕЛЕКТРОННОГО ЗВ'ЯЗКУ.

Безверхній Володимир Дмитрович.

Резюме. Використовуючи трьохелектронний зв’язок, можна зобразити реальну електронну структуру бензолу, пояснити специфічність ароматичного зв’язку і обчислити енергію делокалізації. Показано, що функціональна залежність $y = a + b/x + c/x^2$ гарно описує залежність енергії і кратності хімічного зв'язку від довжини зв'язку. В даній статті розглядаються вуглець-вуглецеві зв'язки. Використовуючи дані залежності можна обчислити енергію хімічного зв'язку при різній довжині зв'язку або різній кратності хімічного зв'язку, що дає можливість обчислити енергію делокалізації молекули бензолу.

Ключові слова: трьохелектронний зв’язок, взаємодія через цикл, спін, енергія делокалізації.

ВСТУП.

Хімічний зв'язок завжди був основою хімії. Розвиток хімічної науки можна розглядати як еволюцію, розвиток уявлень про хімічний зв'язок. Ароматичний зв'язок – це фундаментальна основа органічної хімії. Уявлення про трьохелектронний зв'язок в молекулі бензолу дає змогу пояснити специфічність ароматичного зв'язку. Також стає очевидним, чому плоскі молекули з 6, 10 і т.д. електронами (згідно правила Хюккеля 4n + 2) повинні бути ароматичними, а плоскі молекули з 4, 8 і т.д. електронами не можуть бути ароматичними за визначенням.

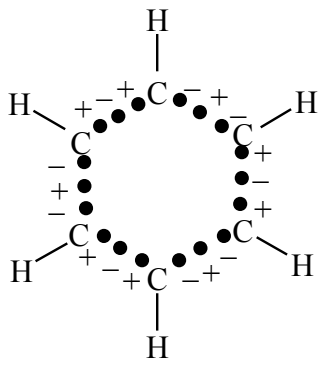
Опис хімічного зв'язку, що дає квантова теорія, особливо у вигляді метода молекулярних орбіталей, це просто математична модель. Дана модель є наближеним уявленням про молекули і їх зв'язки, оскільки квантово-механічні розрахунки органічних молекул потребують значних спрощень і є надзвичайно складними.

Уявлення ж про трьохелектронний зв'язок і виведені в даній роботі математичні залежності є досить простими, наглядними і дають точні результати різних величин (кратність зв'язку, енергія хімічного зв'язку, енергія делокалізації бензолу). Слід чітко уявляти, що трьохелектронний зв'язок - це спільна взаємодія трьох електронів із взаємно орієнтованими спінами, що приводить до нового типу хімічного зв'язку ($A \overset{\uparrow\downarrow\uparrow}{\bullet\bullet\bullet} A$, $A \overset{\uparrow\downarrow\uparrow}{\bullet\bullet\bullet} B$). Даний тип зв'язку, трьохелектронний зв'язок, дає можливість зобразити реальні молекули органічних і неорганічних сполук без залучення віртуальних структур, які не існують в реальності.

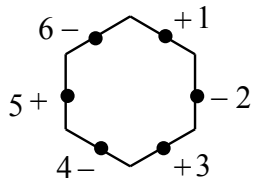
Використання трьохелектронного зв'язку до опису молекули бензолу дає можливість елементарно визначити енергію делокалізації бензолу, зрозуміти чому кратність С-С зв'язку бензолу більше 1,5 і взагалі зрозуміти саму суть ароматичного зв'язку, яка виявляється досить наглядною. Крім того, для визначення енергії делокалізації не потрібно вибирати реперні структури. Енергія делокалізації логічно витікає із самого уявлення про ароматичність бензолу і його будову на основі трьохелектронного зв'язку.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ.

Якщо припустити, що хімічний зв’язок між двома атомами може утворюватись за допомогою трьох електронів із взаємно орієнтованими спінами (↑↓↑), то будову молекули бензолу можна зобразити так (дивись малюнок 1 і малюнок 2):



малюнок 1



“+” - спін направлений вверх

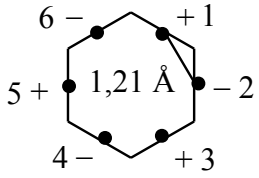
“–” - спін направлений вниз

малюнок 2

Цікаво відмітити, що спіни центральних електронів на протилежних сторонах мають протилежну орієнтацію (дивись малюнок 2). Тепер детально розглянемо взаємодію шести центральних електронів між собою. Пронумеруємо їх як показано на малюнку 2. Оскільки спін електрону 1 і спіни електронів 2 і 6 протилежно орієнтовані (дивись малюнок 2) (1 (+), 2 (-), 6 (-)), то електрон 1 буде притягуватись відповідно до електронів 2 і 6. Зазначимо, що віддаль між електронами 1 і 6 чи 1 і 2 рівна 1,21 Å, що легко показати прийнявши віддаль між атомами вуглецю у бензолі 1,397 Å і кут між атомами вуглецю рівний 120º. Порівняємо віддаль між електронами 1 і 6 та 1 і 2 із довжинами зв’язків етану, етилену і ацетилену [1]:

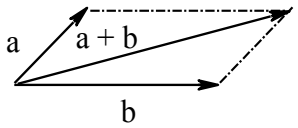
H_3C-CH_3 $\qquad$ $H_2C=CH_2$ $\qquad$ $HC\equiv CH$

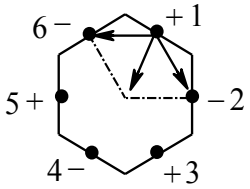
$L_{C-C} = 1{,}543$ Å $\qquad$ $L_{C=C} = 1{,}338$ Å $\qquad$ $L_{C\equiv C} = 1{,}205$ Å



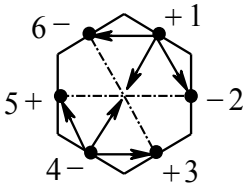
$L_{1-2} = 1{,}21$ Å

Як бачимо, віддаль між центральними електронами 1 і 2 та 1 і 6 молекули бензолу приблизно рівна віддалі між атомами вуглецю у молекулі ацетилену, отже взаємодія між електронами 1 (+) і 2 (-) та 1 (+) і 6 (-) має бути досить значною. Притягування зобразимо стрілками. Відповідно до сумування векторів результуючий вектор буде направлений до центру, тобто електрон 1 під дією електронів 2 і 6 буде зміщуватись до центру (малюнок 3):

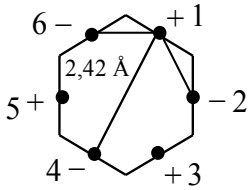




малюнок 3



малюнок 4



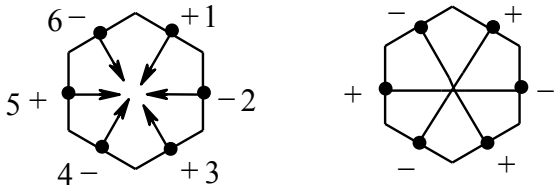
$L_{1-2} = L_{1-6} = 1{,}21$ Å

$L_{1-4} = 2{,}42$ Å

Якщо подивитися на електрон 4, то з ним відбувається аналогічна ситуація (малюнок 4) і він також буде зміщуватись до центру, причому, що надзвичайно важливо, у нього і в електрону 1 спіни мають протилежну орієнтацію, тобто електрон 1 (+) і електрон 4 (-) будуть через цикл між собою притягуватись. Аналогічно будуть між собою взаємодіяти і електрони 6 (-) і 3 (+), а також електрони 2 (-) і 5 (+). Віддаль між електронами 1 і 4 у бензолі рівна 2,42 Å. Цікаво, що ця віддаль рівно у два рази більша, ніж віддаль між електронами 1 і 2, або між електронами 1 і 6 (1,21 Å · 2 = 2,42 Å). Дана взаємодія через цикл і являє собою суть делокалізації електронів, зрозуміло, разом із трьохелектронним зв'язком. Оскільки, крім трьохелектронного зв'язку в молекулі бензолу є ще взаємодія через цикл, тобто бензольне ядро ніби стискується, то зрозуміло, що кратність С–С зв'язку в бензолі буде більше 1,5.

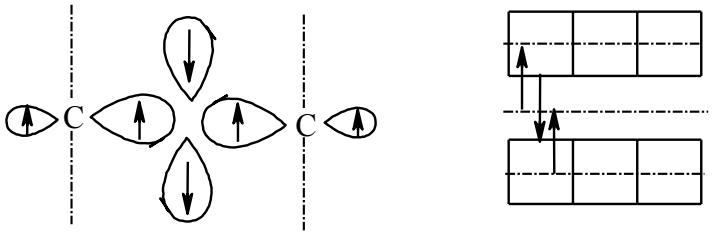
Отже, ароматична система - це циклічна система з трьохелектронними зв'язками, в якій спостерігається взаємодія центральних електронів через цикл. В молекулі бензолу таких

взаємодій через цикл є три - попарно між електронами 1 (+) і 4 (-), 2 (-) і 5 (+), 3 (+) і 6 (-) як показано на малюнку 5:



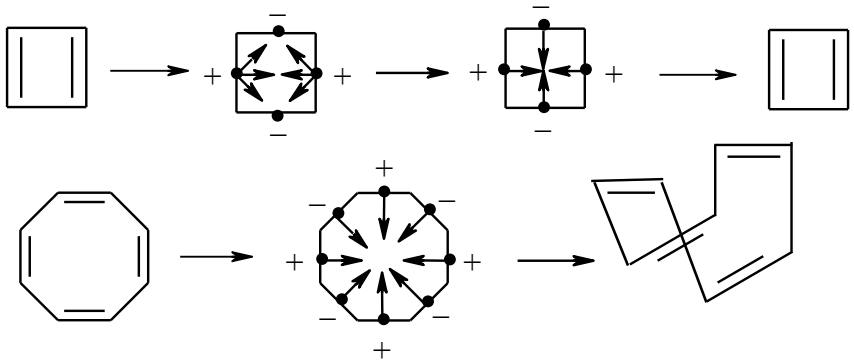
малюнок 5

Атоми вуглецю в бензолі sp^2 - гібридизовані. Трьохелектронний зв'язок між двома атомами вуглецю в молекулі бензолу можна зобразити так:



кратність = 3/2 = 1,5

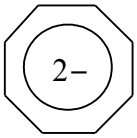
Атоми вуглецю в бензолі мають октет рівний 8 (3 + 3 + 2 = 8). Слід зауважити, що центральні електрони трьохелектронного зв'язку внаслідок найбільшої віддалі від ядер атомів мають бути найбільш рухливими порівняно з іншими електронами трьохелектронного зв'язку. Взаємодія центральних електронів з протилежними спінами через цикл легко пояснює, чому циклобутадієн і циклооктатетраєн не є ароматичними сполуками:



Як бачимо, і у циклобутадієні і в циклооктатетраєні електрони, які через цикл взаємодіють, мають однакові спіни і, зрозуміло, будуть відштовхуватись, отже взаємодії через цикл не

буде і молекула не буде ароматичною. У циклобутадієні за рахунок малої віддалі це приводить до появи антиароматичних властивостей, а у циклооктатетраєну є можливість виникнення неплоскої молекули, де взаємодія центральних електронів стає неможлива і молекула втрачаючи взаємодію через цикл втрачає також трьохелектронні зв'язки, що приводить до структури, в якій чергуються одинарні і подвійні зв'язки.

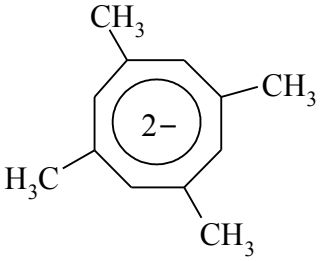
Пояснення, що циклооктатетраєн неароматичний, оскільки неплоский не витримує критики, так як дианіон циклооктатетраєну ароматичний і має плоску будову [2], [3].



плоский

Рентгеноструктурним аналізом визначена кристалічна структура калієвої солі дианіона 1, 3, 5, 7 - тетраметилциклооктатетраєну [4], [5].

Восьмичленний цикл являється плоским з довжинами С-С зв'язків біля 1,41 Å.



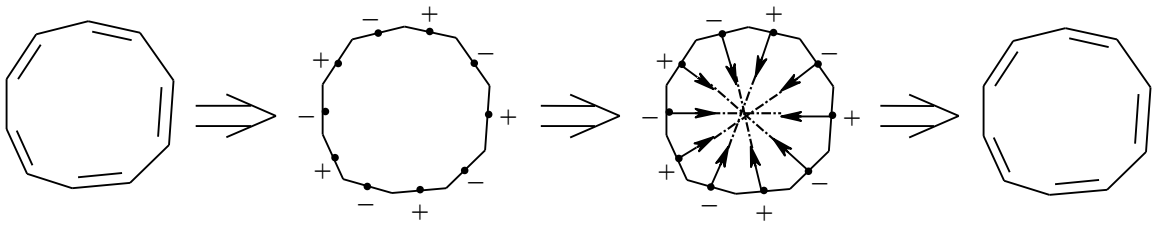
$L_{c\text{-}c} \approx 1{,}41$ Å

плоский

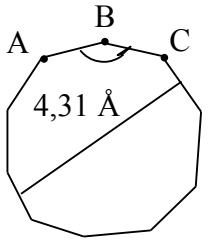
З вищенаведеного можна зробити висновок: циклооктатетраєн приймає форму ванни не тому, що велика кутова напруга (15°) при плоскій будові, а тому, що при взаємодії через цикл центральні електрони трьохелектронних зв'язків мають однаковий спін і будуть відштовхуватись. Отже для зменшення енергії циклооктатетраєн приймає форму ванни і стає неплоским, що робить неможливим взаємодію центральних електронів.

Циклобутадієн являє собою прямокутний високореакційний дієн [2, с. 79].

Цікаво також розглянути циклодекапентаєн (цис-ізомер [10]-анулена).



n = 10



$\angle$ ABC = 144°C

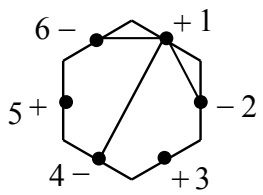
Lc-c = AB = BC = 1,40 Å

n = 10

Оскільки центральні електрони трьохелектронних зв'язків мають протилежно орієнтовані спіни, то взаємодія через цикл можлива. Але віддалі між центральними електронами на протилежних сторонах, які взаємодіють через цикл надзвичайно великі (4,31 Å якщо прийняти Lc-c = 1,40 Å для правильного десятикутника), кутова напруга значна (24°) і тому стабілізація за рахунок взаємодій через цикл на такій значній віддалі буде мала і може не перекривати енергетичні витрати на утворення плоскої молекули.

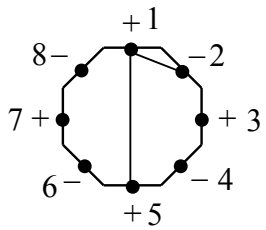
Циклодекапентаєн отримано у вигляді кристалічної речовини при – 80°С. По спектрам ^{13}С-ЯМР і ^{1}Н-ЯМР встановлено, що сполука неплоска і є олефіном, що є логічним виходячи із великої віддалі між центральними електронами [2, с. 84], [6].

Звернемо увагу на те, що при переході від бензолу до циклооктатетраєну і до циклодекапентаєну зростає віддаль не тільки між центральними електронами на протилежних сторонах (взаємодія через цикл), але і між сусідніми центральними електронами. Покажемо це на малюнку.



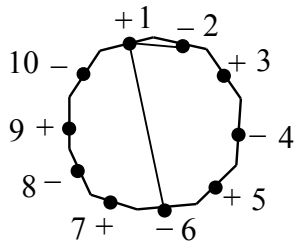
$L_{1-2} = L_{6-1} = 1{,}21$ Å

$L_{1-4} = 2{,}42$ Å



$L_{1-2} = L_{8-1} = 1{,}301$ Å

$L_{1-5} = 3{,}40$ Å



$L_{1-2} = L_{10-1} = 1{,}332$ Å

$L_{1-6} = 4{,}31$ Å

Як бачимо, віддаль між сусідніми центральними електронами 1 і 2 в бензолі складає 1,21 Å, в правильному восьмикутнику вже 1,301 Å, а в правильному десятикутнику аж 1,332 Å (майже як віддаль між атомами вуглецю в молекулі етилену). Тобто при переході від бензолу до правильних восьмикутника і десятикутника зростає не тільки кутова напруга (0°, 15°, 24°) і віддаль між центральними електронами, які знаходяться на протилежних сторонах (2,42 Å;

3,40 Å; 4,31 Å), а також і віддаль між сусідніми центральними електронами 1 і 2 (1,21 Å; 1,301 Å; 1,332 Å), що приводить до значного ослаблення взаємодії через цикл в правильному десятикутнику. Тому правильний шестикутник (бензол) є ідеальна ароматична система. Оскільки кутова напруга рівна нулю, віддалі між центральними електронами як сусідніми так і розміщеними на протилежних сторонах є мінімальними (відповідно 1,21 Å і 2,42 Å). Тобто взаємодія через цикл буде максимальна. При переході до правильного десятикутника ці переваги втрачаються. Тому циклодекапентаєн і є олефіном.

Взаємодією через цикл разом із трьохелектронним зв'язком можна пояснити ароматичність коронену, [18] – анулену, нафталіну та інших органічних сполук (дивись заключення).

Тепер перейдемо до визначення енергії делокалізації бензолу. Можна легко показати, що залежності кратність = f (L) і E = f (L), де кратність – кратність зв'язку, L – довжина зв'язку в Å, E – енергія зв'язку в кДж/моль будуть гарно описуватися функцією $y = a + b/x + c/x^2$ для будь-яких типів зв'язку (C-C, C-N, C-O, C-S, C-P, N-N, N-O).

Як вихідні точки для C–C зв'язку ми будемо розглядати етан, етилен, ацетилен.

Для довжин зв'язків візьмемо дані [1]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
L_{C-C} = 1,543 Å	$L_{C=C}$ = 1,338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1,205 Å

Для енергій зв'язків візьмемо дані [1, с.116]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
E c-c =347,9397 КДж/моль	E c=c = 615,489 КДж/моль	Ec≡c = 812,278 КДж/моль

Виконавши всі необхідні обчислення отримаємо рівняння:

$$\text{Кратність c–c зв'язків} = -0{,}060283 - \frac{5{,}6782}{L} + \frac{11{,}286}{L^2} \quad (1)$$

$$\text{E c–c зв'язків} = -2221{,}343 + \frac{5065{,}624}{L} - \frac{1699{,}183}{L^2} \quad (2)$$

З даних рівнянь знаходимо:

Кратність c–c бензолу (L = 1,397 Å) = 1,658 ≈ 1,66

Кратність c–c графіту (L = 1,42 Å) =1,538

E c–c бензолу (L = 1,397 Å) = 534,072 КДж/моль

E c–c графіту (L = 1,42 Å) = 503,316 КДж/моль

Знаючи, що в бензолі трьохелектронні зв'язки, а також є взаємодія через цикл, ми можемо обчислити енергію взаємодії через цикл. Для цього ми повинні визначити енергію "чистого" трьохелектронного зв'язку, тобто зв'язку із кратністю 1,5, для цього розв'яжемо рівняння:

$$1{,}5 = -0{,}060283 - \frac{5{,}6782}{L} + \frac{11{,}286}{L^2} \qquad (3)$$

із рівняння знайдемо L = 1,42757 Å.

Отже, якби в молекулі бензолу був "чистий" трьохелектронний зв'язок із кратністю 1,5, то довжина с–с зв'язку була б L = 1,42757 Å.

Знайдемо тепер енергію " чистого" трьохелектронного зв'язку із кратністю 1,5, знаючи його довжину L = 1,42757 Å:

$$E_{c-c}(L=1{,}42757) = -2221{,}343 + \frac{5065{,}624}{1{,}42757} - \frac{1699{,}183}{(1{,}42757)^2} = 493{,}313 \text{ КДж/моль}$$

Враховуючи те, що енергія с-с зв'язку бензолу із кратністю 1,66 рівна Е с–с бензолу = 534,072 КДж /моль, різниця буде: Δ Е = 534,072 КДж/моль – 493,313 Кдж/моль = 40,759 КДж/моль. 40,759 КДж/моль - це є енергія взаємодії через цикл, що припадає на один с-с зв'язок. Отже, енергія взаємодії через цикл буде удвічі більша:

Е1 = 40,759 КДж/моль · 2 = 81,518 КДж/моль (19,47 ККал/моль).

Зрозуміло, що три взаємодії через цикл і являють собою дійсну енергію делокалізації, яка рівна:

Е = 3 Е1 = 3 · 81,518 КДж/моль = 244,554 КДж/моль (58,4 ККал/моль).

Можна також обчислити виграш енергії молекули бензолу порівняно з викривленим циклогексатрієном (приймемо, що енергія С-Н зв'язків у даних молекулах однакова). Для цього обчислимо суму енергії одинарних і подвійних с-с зв'язків циклогексатрієну:

$$E_2 = 3E_{c-c} + 3E_{c=c} = 2890{,}2855 \text{ КДж/моль.}$$

Енергія шести с–с зв'язків бензолу із кратністю 1,66 рівна:

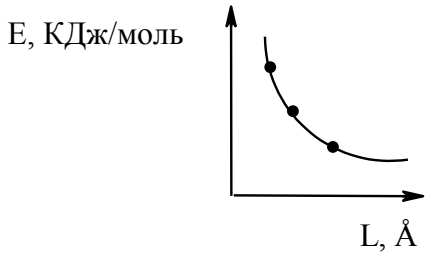
$$E_3 = 6 \cdot 534{,}072 \text{ КДж/моль} = 3204{,}432 \text{ КДж/моль}$$

Отже, енергія виграшу бензолу порівняно з викривленим циклогексатрієном буде рівна:

$$E = E_3 - E_2 = 3204{,}432 \text{ КДж/моль} - 2890{,}2855 \text{ КДж/моль} = 314{,}146 \text{ КДж/моль} (75{,}03 \text{ ККал/моль}).$$

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Покажемо більш детально обчислення коефіцієнтів для наших математичних залежностей. Розглянемо залежності Кратність = f (L) і Е = f (L) для С-С зв'язків, де кратність – кратність зв'язку, L – довжина зв'язку в Å, Е – енергія зв'язку в КДж/ моль.



Як вихідні точки для даних зв'язків ми будемо використовувати етан, етилен і ацетилен.

Для довжин зв’язків візьмемо дані [1]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
L_{C-C} = 1,543 Å	$L_{C=C}$ = 1,338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1,205 Å

Для енергій зв’язків візьмемо дані [1, с.116]:

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
E c-c =347,9397 КДж/моль	E c=c = 615,489 КДж/моль	Ec≡c = 812,278 КДж/моль

Якщо у нас є дві змінні і ми отримали набір точок і нанесли їх на площину в прямокутній системі координат і якщо дані точки описують рівняння прямої y = ax + b, то, щоб підібрати коефіцієнти a і b слід обчислювати за формулами:

$$a=\frac{\left(\sum(x\cdot y)-\left(\sum x\cdot\sum y\right)/n\right)}{\left(\sum x^2-\left(\sum x\right)^2/n\right)} \qquad (4)$$

$$b=\left(\sum y\right)/n-a\left(\sum x\right)/n \qquad (5)$$

n – число заданих значень x або y.

Якщо ми хочемо знати наскільки велика допущена похибка, то необхідно оцінити узгодженість між обчисленими і виміряними значеннями y, що характеризується величиною

$$r^2=\frac{\left[\sum(x\cdot y)-\left(\sum x\cdot\sum y\right)/n\right]^2}{\left(\left[\sum x^2-\left(\sum x\right)^2/n\right]\left[\sum y^2-\left(\sum y\right)^2/n\right]\right)} \qquad (6)$$

Близкість r^2 до одиниці означає, що наша лінійна регресія добре узгоджується з експериментальними точками.

Методом підбору знайдемо, що найкраще описує залежності Кратність = f (L) і E = f (L) функція $y = a + b/x + c/x^2$, ця функція описує дані залежності взагалі для будь-яких хімічних зв'язків.

Зробимо для функції $y = a + b/x + c/x^2$ деякі перетворення, так приймемо X=1/x,

$Y=\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$, $b_1=b+c/x_1$, тоді отримаємо: $Y = b_1 + cX$, тобто звичайне рівняння прямої,

тоді

$$c=\frac{\left(\sum(1/x\cdot Y)-\left(\sum(1/x)\cdot\sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right)-\left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)} \qquad (7)$$

$$b_1=\left(\sum Y\right)/n-c\left(\sum(1/x)\right)/n \qquad (8)$$

n – число заданих значень Y.

а знаходимо з рівняння: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3.

Знайдемо тепер Кратність = f (L) для C–C, C=C, C≡C.

Таблиця 1. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (кратність)
	0,7473842 0,8298755	0,558583 0,68869336	10,070897 11,001863	7,5268292 9,1301765	1,5430 1,3380 1,2050	1,0000 2,0000 3,0000
∑	1,5772597	1,2472764	21,07276	16,657006	4,0860	6,0000

$1/x_1 = 0,64808813$ $x_1 = 1,543$ $r^2 = 1,0001 = 1$

$c = 11,286$ $b = - 5,6782$ $a = - 0,060283$

Отже, Кратність $C{-}C=-0,060283-\frac{5,6782}{L}+\frac{11,286}{L^2}$ (1)

З рівняння знаходимо:

Кратність C−C (етан) = 1. Кратність C=C (етилен) = 2. Кратність C≡C (ацетилен) =3.

Кратність C−C (графіт) (L = 1,42 Å) = 1,538 ≈ 1,54.

Кратність C−C (бензол) (L = 1,397 Å) = 1,658 ≈ 1,66.

Як бачимо, кратність C-C зв'язку у бензолі рівна 1,66, що дуже близько до порядку зв'язку 1,67 обчисленого за методом МО [2, с.48].

Знайдемо залежність E = f (L) для C−C зв'язків

$y = a + b/x + c/x^2$ $\quad X = 1/x$ $\quad Y = \frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$

$b_1 = b + c/x_1$ $\quad Y = b_1 + cX$

Як звичайно:

$$c = \frac{\left(\sum (1/x \cdot Y) - \left(\sum (1/x) \cdot \sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right) - \left(\sum (1/x)\right)^2/n\right)} \quad (7)$$

$$b_1 = \left(\sum Y\right)/n - c\left(\sum (1/x)\right)/n \quad (8)$$

n – число даних значень Y.

а знаходимо з рівняння: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$, (9)

при n = 3

Таблиця 2. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L).

	1/x	1/x²	$\frac{(y - y_1)}{(1/x - 1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y - y_1))}{(1/x - 1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, КДж/моль)
	0,7473842 0,8298755	0,558583 0,68869336	2694,4614 2554,2933	2013,7979 2119,7454	1,54300 1,33800 1,20500	347,9397 615,489 812,278
∑	1,5772597	1,2472764	5248,7547	4133,5433	4,08600	1775,7067

$1/x_1 = 0{,}64808813$ $\quad x_1 = 1{,}543$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}6672946$ $\quad \Sigma(1/x) = 2{,}2253478$

c = - 1699,183 $\quad$ b = 5065,624 $\quad$ a = - 2221,343

$$E\ c\text{–}c\ зв'язків = -2221{,}343 + \frac{5065{,}624}{L} - \frac{1699{,}183}{L^2} \quad (2)$$

З рівняння знаходимо:

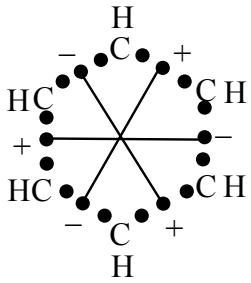
E c–c (етан) = 347,940 КДж/моль $\quad$ E c=c (етилен) = 615,489 КДж/моль

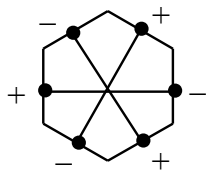
E c≡c (ацетилен) = 812,278 КДж/моль

З рівняння знаходимо:

E c–c (бензолу) = 534,072 КДж/моль і E c-c (графіту) = 503,316 КДж/моль (L = 1,42 Å)

Знаючи, що в бензолі трьохелектронні зв'язки, а також є взаємодія через цикл, ми можемо обчислити енергію взаємодії через цикл.





"+" - спін направлений вверх

"–" - спін направлений вниз

Для того, щоб ми могли визначити „чисту енергію делокалізації", ми повинні врахувати енергію c–c зв'язку із кратністю 1,5. Тому розв'яжемо рівняння:

$$1{,}5 = -0{,}060283 - \frac{(5{,}6782L + 11{,}286)}{L^2} \qquad (3)$$

$$1{,}560283\ L^2 + 5{,}6782\ L - 11{,}286 = 0 \qquad (10)$$

$D = b^2 - 4ac = 102{,}679$ $(ax^2 + bx + c = 0)$

$\sqrt{D} = 10{,}133$ L = 1,42757 Å Кратність = 1,5.

Отже, якби в бензолі був „чистий" трьохелектронний зв'язок із кратністю 1,5, то довжина c–c зв'язку була б L = 1,42757 Å, що дуже близько до довжини c–c зв'язку у графіті L =1,42 Å, адже у графіті за нашими розрахунками кратність = 1,54.

Знаючи довжину зв'язку 1,42757 Å c–c зв'язку із кратністю 1,5 можна знайти його енергію із рівняння E = f (L) для c–c зв'язків.

$$E\ c-c = -2221{,}343 + \frac{5065{,}624}{L} - \frac{1699{,}183}{L^2} \qquad (2)$$

L c–c = 1,42757 Å E c–c = 493,313 КДж/моль

E c–c (L = 1,42757 Å) = 493,313 КДж/моль

Враховуючи, що E c–c зв'язку бензолу = 534,072 КДж/моль, це із кратністю = 1,66, отже різниця буде: ΔE = 534,072 КДж/моль – 493,313 КДж/моль = 40,759 КДж/моль.

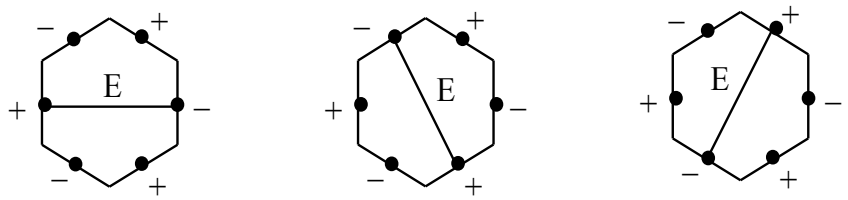
40,759 КДж/моль – це є енергія взаємодії через цикл, яка припадає на один c–c зв'язок, отже енергія взаємодії через цикл буде рівна:

40,759 КДж/моль · 2 = 81,518 КДж/моль (19,47 Ккал/моль) E = 81,518 КДж/моль

Зрозуміло, що три взаємодії через цикл і являють собою дійсну енергію делокалізації, оскільки взаємодії через цикл немає ні в яких інших сполуках окрім ароматичних, отже дійсна енергія делокалізації рівна:

$3 \cdot 81{,}518$ КДж/моль = 244,554 КДж/моль

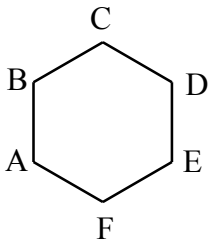
Е дійсна енергія делокалізації = 244,554 КДж/моль (58,4 Ккал/моль)



$3 \cdot E = 244{,}554$ КДж/моль

Далі покажемо визначення віддалей у правильних шестикутнику, восьмикутнику, десятикутнику.

Розглянемо правильний шестикутник (рівносторонній шестикутник):

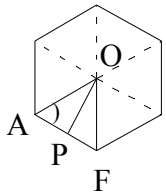


$AB = BC = CD = DE = EF$

$\angle FAB = \angle ABC = \angle CDE = \angle DEF = \angle EFA = \angle BCD = 120^{o}$

$$\angle FAB = \frac{180^{o}(n-2)}{n} = \frac{180^{o}(6-2)}{6} = 120^{o}$$

Розглянемо трикутник AOF:



$AO = OF$, $\angle PAO = \angle PFO = 60^{o}$

отже, $\angle AOF = 60^{o}$, тобто трикутник AOF рівносторонній: AO = OF = FA.

Розглянемо трикутник APO:

$\angle PAO = 60^{o}$, $\angle POA = 30^{o}$, $\angle OPA = 90^{o}$ $PA = PF$

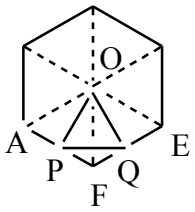
Знайдемо OP:

$$\frac{OP}{OA} = \sin 60^o \Rightarrow \quad OP = OA \cdot \sin 60^o$$

$$OA = AF,\ \sin 60^o = \frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow \quad OP = AF \cdot \sin 60^o$$

$$OP = AF \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \qquad 2OP = AF \cdot \sqrt{3}$$

Розглянемо трикутник OPQ:

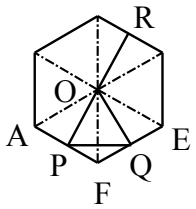


$$PO = QO,\ \angle POQ = 60^o,\ \angle QPO = \angle PQO$$

$$\Rightarrow \angle QPO = \angle PQO = 60^o,$$

тобто трикутник є рівностороннім: PO = OQ = PQ, отже PQ = PO.

У молекулі бензолу атоми вуглецю розміщені у вершинах правильного (рівностороннього) шестикутника, отже



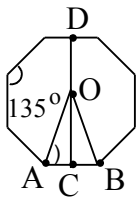
$$AF = 1{,}397\ Å$$

$$PQ = OP = AF \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1{,}397\ Å \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 1{,}2098\ Å \approx 1{,}21\ Å$$

$$PQ = 1{,}21\ Å$$

$$PR = 2PO = 2 \cdot 1{,}21\ Å = 2{,}42\ Å$$

Розглянемо правильний восьмикутник.

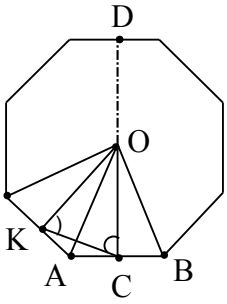


$$\angle BAO = 67{,}5^o \qquad AC = CB,\ L_{c\text{-}c} = AB = 1{,}41\ Å$$

$$tg\ BAO = \frac{OC}{AC} \qquad OC = AC \cdot tg\ BAO = \frac{AB}{2} \cdot tg\ BAO$$

$$2 \cdot OC = tg\ BAO \cdot AB$$

$$CD = 2 \cdot OC = tg\ BAO \cdot L_{c\text{-}c} = tg\ 67{,}5^o \cdot 1{,}41\ Å = 3{,}40\ Å$$



$$\angle AOB = 180^o - 67{,}5^o - 67{,}5^o = 45^o$$

$$\angle COA = 45^o : 2 = 22{,}5^o$$

$$\angle COK = 22{,}5^o \cdot 2 = 45^o$$

Розглянемо трикутник КОС.

$$OK = OC \Rightarrow \angle CKO = \angle KCO = \frac{180^o - 45^o}{2} = 67{,}5^o$$

$$\left(\frac{CD}{2} = KO = OC = 1{,}70 \text{ Å}\right)$$

За теоремою косинусів:

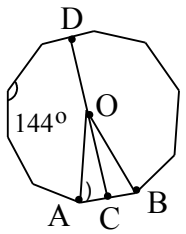
$$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$$

$$KC^2 = 2{,}89 + 2{,}89 - 2 \cdot 2{,}89 \cdot 0{,}707$$

$$KC^2 = 5{,}78 - 4{,}087 = 1{,}693$$

$$KC = 1{,}301 \text{ Å}$$

Розглянемо правильний десятикутник.

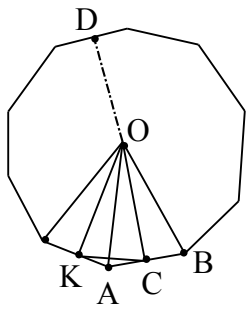


$\angle BAO = 72^o$ $\quad AC = CB,\ L_{c\text{-}c} = AB = 1{,}40$ Å

$tg\, BAO = \frac{OC}{AC}$ $\quad OC = AC \cdot tg\, BAO = \frac{AB}{2} \cdot tg\, BAO$

$2 \cdot OC = AB \cdot tg\, BAO$

$CD = 2 \cdot OC = tg\, BAO \cdot L_{c\text{-}c} = tg\, 72^o \cdot 1{,}40 \text{ Å} = 4{,}31$ Å



$\angle AOB = 180^o - 72^o - 72^o = 36^o$

$\angle COA = 36^o : 2 = 18^o$

$\angle COK = 18^o \cdot 2 = 36^o$

Розглянемо трикутник КОС.

$$OK = OC \Rightarrow \angle CKO = \angle KCO = \frac{180^o - 36^o}{2} = 72^o$$

$$\left(\frac{CD}{2} = OC = KO = 2{,}155 \text{ Å}\right)$$

За теоремою косинусів:

$$KC^2 = KO^2 + OC^2 - 2 \cdot KO \cdot OC \cdot \cos COK$$

$$KC^2 = 4{,}644 + 4{,}644 - 2 \cdot 4{,}644 \cdot 0{,}809$$

$$KC^2 = 9{,}288 - 7{,}514 = 1{,}774$$

$$KC = 1{,}332 \text{ Å}$$

ЗАКІНЧЕННЯ.

Як бачимо, трьохелектронний зв'язок дає змогу пояснити ароматичність, знайти енергію делокакалізації, зрозуміти специфічність ароматичного зв'язку. Ароматичний зв'язок у молекулі бензолу – це одночасна взаємодія трьох пар центральних електронів із протилежно орієнтованими спінами через цикл. Але оскільки центральні електрони є частиною трьохелектронних зв'язків, то це фактично взаємодія шести трьохелектронних зв'язків між собою, яка виражається в трьох взаємодіях через цикл плюс шість трьохелектронних зв'язків. Не слід також забувати в даній системі про важливу роль шести атомних ядер, навколо яких і утворюється ароматична система. Властивості ядер, особливо їх заряд, будуть впливати на властивості ароматичної системи.

Накінець можна навести постулати теорії трьохелектронного зв’язку (Т Т З):

1) Хімічний зв’язок між двома атомами може утворюватись за допомогою трьох електронів із протилежно орієнтованими спінами (↑↓↑)

↑↓↑ ↑↓↑
A • • • A A • • • B

2) Електронна оболонка кожного атома в стійкій молекулі, іоні, радикалі повинна мати кількість електронів, яка відповідає октету. Відхилення від октету приводить до нестійкості частинки.

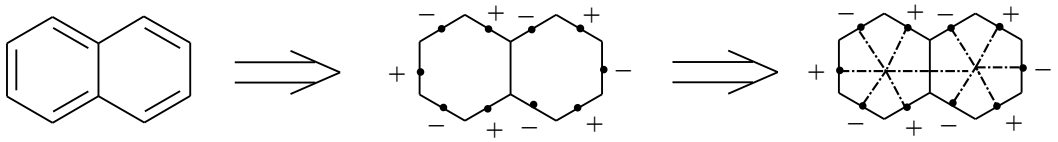
3) Стан трьохелектронного зв’язку визначається правилом октету.

4) Кількість електронів задіяна в хімічному зв’язку має бути максимальна, тоді енергія системи буде мінімальна. З урахуванням пунктів 5 і 2.

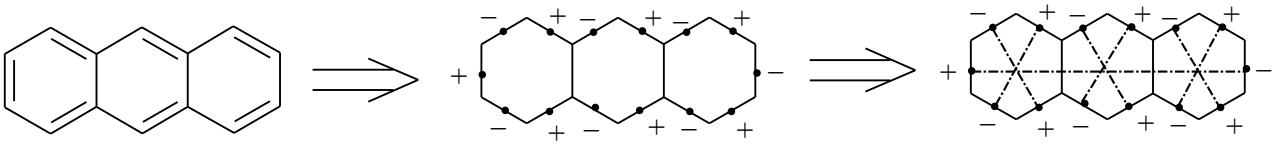
5) При утворенні хімічного зв’язку електрони (їх спіни) розміщуються так, щоб взаємодія (притягання) між ними була максимальна.

6) Ароматичний зв’язок - трьохелектронний зв’язок у плоских циклічних системах із специфічною взаємодією електронів через цикл.

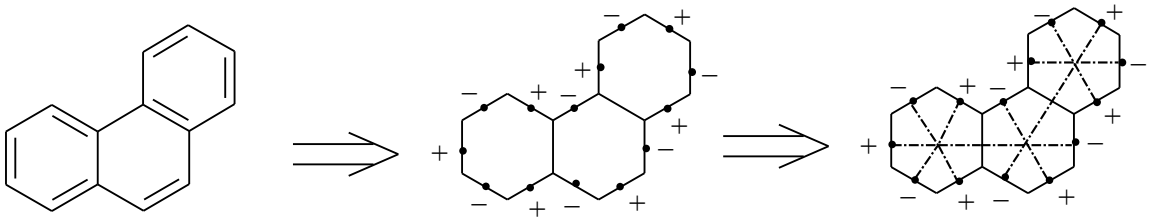
Легко показати, що використовуючи трьохелектронний зв'язок можна пояснити парамагнітність і будову молекули кисню, будову карбоксилат-аніону, озону, нафталіну та інших органічних і неорганічних сполук. Наведемо для прикладу структури деяких сполук з точки зору трьохелектронного зв'язку.



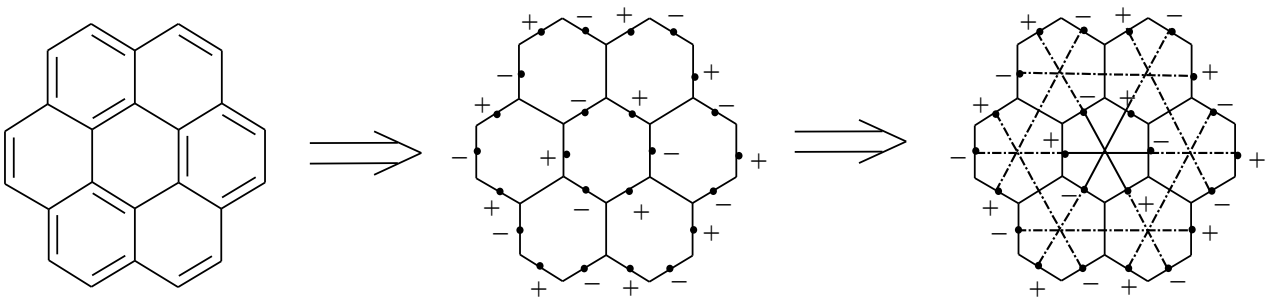
нафталін



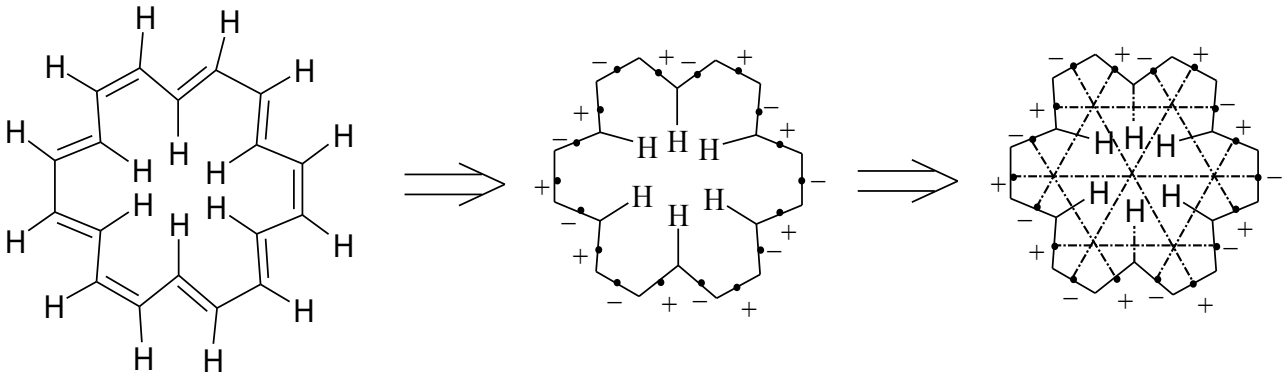
антрацен



фенантрен



коронен



[18] - анулен

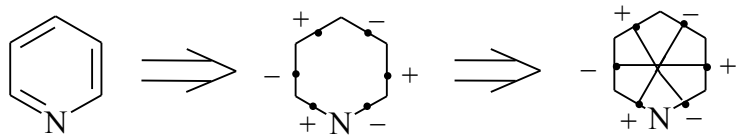
Цікаво відмітити надзвичайну симетричність структур нафталіну, антрацену, коронену і [18] - анулену, що взагалі характерно для більшості ароматичних сполук.

На прикладі [18] - анулену можна проілюструвати взаємодію через цикл центральних електронів трьохелектронних зв'язків. Взаємодіючи через цикл, вони зміщуються до центру, в напрямку внутрішніх атомів водню, тим самим збільшуючи електронну густину в середині циклу і зменшуючи назовні циклу. І тому зовнішні протони (12 Н) будуть давати сигнали в області більш слабкого поля (зменшення електронної густини), а внутрішні (6 Н) будуть давати сигнали в області більш сильного поля (збільшення електронної густини). Що і спостерігається в дійсності [7]. Слід також відмітити, що внутрішні протони притягуючи центральні електрони додатково підсилюють взаємодію через цикл, і тим самим стабілізують ароматичну систему. Але вирішальною є взаємодія через цикл.

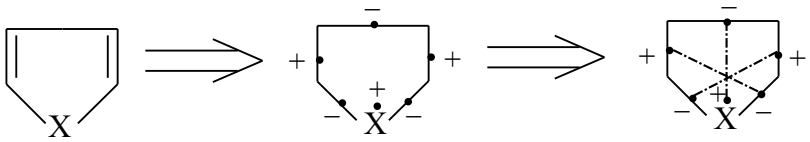
Якщо в ароматичній системі немає внутрішніх протонів, то зовнішні протони будуть давати сигнали в області слабкого поля (одна із особливостей ароматичних сполук).

Зрозуміло, що у випадку антиароматичних систем, коли взаємодії (притягування) через цикл немає, оскільки центральні електрони мають однакові спіни і відштовхуються, зміна електронної густини в центрі циклу і зовні циклу буде оборотня до ароматичних систем.

Далі продовжимо демонстрацію будови органічних і неорганічних сполук.

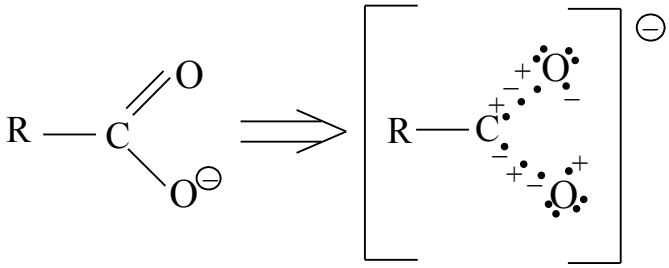


піридин

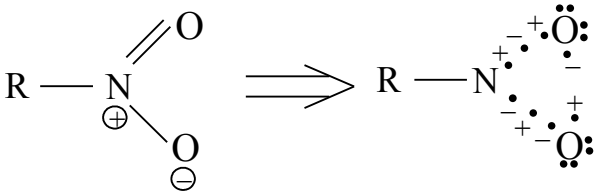


X = O, S, NH

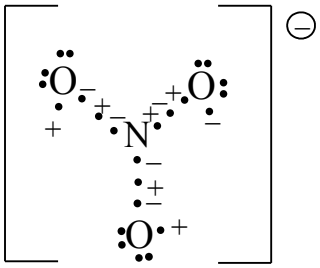
фуран, тіофен, пірол



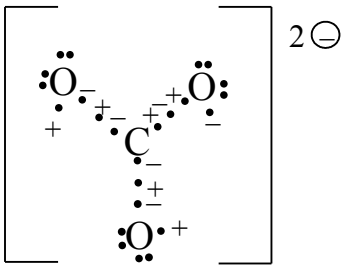
карбоксилат-аніон



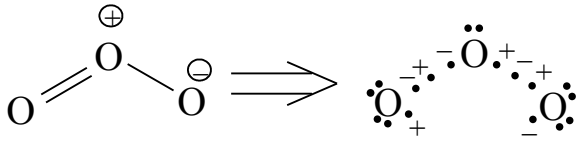
нітросполуки



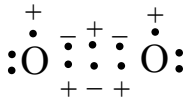
нітрат-аніон



карбонат-аніон



озон



кисень

Як бачимо, за допомогою трьохелектронного зв'язку структури вищенаведених молекул і іонів зображуються просто і наглядно, однією структурою, яка відображає реальний розподіл електронів (електронної густини) в молекулах (іонах).

З допомогою рівнянь $E = a + b/L + c/L^2$ і кратність $= a + b/L + c/L^2$ можна аналізувати різні типи хімічних зв'язків, обчислювати їх кратність і енергію на основі експерементальних даних про довжини зв'язків.

Автор свідомо не розглядав питання про вид сили, яка примушує притягуватись електрони із протилежно орієнтованими спінами, оскільки це є предметом окремого розгляду. Тим більше, що виходячи із відомого постулату (притягування двох електронів із протилежно орієнтованими спінами) витікає саме поняття локалізованого хімічного зв'язку. При поясненні ароматичного зв'язку в молекулі бензолу незвичним є взаємодія центральних електронів на таких великих віддалях (2,42 Å). Але враховуючи те, що електрони можуть проявляти хвильовий характер і зміщуватись до центру бензольного циклу під дією сусідніх центральних електронів дана взаємодія виглядає досить достовірно.

Зрозуміло, що при збільшенні циклу віддалі між центральними електронами (як сусідніми, так і через цикл) будуть зростати, і тому енергія взаємодії через цикл буде зменшуватись, і при певній віддалі виграш від ароматичності системи буде меншим, ніж енергетичні витрати на утворення плоского рівностороннього багатокутника (як у випадку циклодекапентаєну). Тому існування великих ароматичних моноциклів буде залежати від співвідношення цих двох величин.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Мир, Москва, 1973 год, с.143 (русский перевод с Structure and mechanism in organic chemistry. Second Edition, INGOLD C. K., Cornell University press Ithaca and London, 1969).

2. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4-х томах. Мир, Москва, 1987 год, том 1, с.84 (русский перевод с Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).

3. T.J.Kats, Journal of the American Society. 82, 3784, (1960).

4. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х книгах. Химия, Москва, 1981 год, книга 1, с.335 (русский перевод с Advanced Organic Chemistry. Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, University of Virginia, Charlottes, Virginia. Plenum Press, New York, 1977).

5. J.F.M.Oth, G.Anthoine, J.M.Gilles, Tetrahedron Lett. 6265, (1968).

6. S. Masamune, K. Hojo, Kiyoti Hojo, G. Bigam, D. L. Rabenstein, Journal of the American Society. 93, 4966, (1971).

7. Терней. А. Современная органическая химия. В 2-х томах. Мир, Москва, 1981 год, том 1, с.583 (русский перевод с Contemporary organic chemistry. Second edition. Andrew L. Ternay. University of Texas, Arlington, 1979).